

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-249945

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

B29C 67/20
B29B 11/14
B29C 47/04
// B29K101:12
B29K105:04
B29L 7:00

(21)Application number : 09-059403

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1997

(72)Inventor :
TAJIMA HIROSHI
YOSHIMURA ISAO

(54) MANUFACTURE OF FINELY POROUS FILM AND MULTILAYER FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a finely porous film of a uniform single layer or multilayer even under the conditions of resin composition and elongation which cannot have obtained the film by prior art.

SOLUTION: The method for manufacturing a finely porous film comprises the steps of laminating and co-extruding a fine pore forming precursor layer (M layer) made of composition containing thermoplastic resin (A) for forming at least one layer of continuous phase by a multilayer die as a main body and an auxiliary layer (S layer) containing a thermoplastic resin (C) different from the precursor layer of main purpose of improving film formability of at least one layer as a main component, forming it in a predetermined thickness, then quenching to solidify it via heat transfer medium, orienting it by area magnification of 1.1 to 30 times at least in one direction under temperature condition, ranging from 15° C to Vicat softening point +50° C of composition for forming the precursor layer (M layer) to form fine pores to obtain a multilayer film, and then releasing to remove the auxiliary layer to obtain the finely porous film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-249945

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl.⁸
B 2 9 C 67/20
B 2 9 B 11/14
B 2 9 C 47/04
// B 2 9 K 101:12
105:04

識別記号

F I

B 2 9 C 67/20
B 2 9 B 11/14
B 2 9 C 47/04

B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-59403

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月13日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 田島 洋

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 吉村 功

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 微多孔フィルムの製法及び多層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 従来の技術では微多孔フィルムを得ることができなかった樹脂組成、延伸条件においても均一な単層または多層の微多孔フィルムを得る。

【解決手段】 多層ダイにより少なくとも1層の連続相を形成する熱可塑性樹脂(A)を主体とする組成物よりなる微多孔形成前駆層(M層)と、さらに少なくとも1層の成膜性向上を主目的とする、該前駆層とは異なる熱可塑性樹脂(C)を主成分とする補助層(S層)とを積層共押出しを行い、所定の厚みにした後、伝熱媒体により急冷固化させて、15℃以上、該前駆層(M層)を構成する組成物のピカット軟化点+50℃以下、の温度条件で少なくとも1方向に面積倍率で1.1倍以上30倍以下延伸し、微多孔を形成せしめて多層フィルムを得、次に該補助層を剥離除去して微多孔フィルムを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 微多孔フィルムの製造方法において、少なくとも1層の連続相を形成する熱可塑性樹脂を主成分として含む組成物よりなる微多孔形成前駆層と、さらに少なくとも1層の、該前駆層に用いられる樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を主成分とする補助層とを多層ダイにより積層共押出しを行うことにより所定の厚みにした後、伝熱媒体により該前駆層を急冷固化させて、15℃以上、かつ、該前駆層を構成する樹脂組成物のピカット軟化点に50℃を加えた温度以下の温度条件で、得られた積層体を少なくとも1方向に面積倍率で1.1倍以上30倍以下に延伸することにより該前駆層に微多孔が形成された多層フィルムを得、次いで該補助層を剝離除去することにより、微多孔フィルムを得ることを特徴とする、微多孔フィルムの製造方法。

【請求項2】 微多孔フィルムの製造方法において、少なくとも1層の連続相を形成する熱可塑性樹脂を主成分として含む組成物よりなる微多孔形成前駆層と、さらに少なくとも1層の、該前駆層に用いられる樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を主成分とする補助層とを多層ダイにより積層共押出しを行うことにより所定の厚みにした後、伝熱媒体により該前駆層を急冷固化させて、15℃以上、かつ、該前駆層を構成する樹脂組成物のピカット軟化点に50℃を加えた温度以下の温度条件で、得られた積層体を少なくとも1方向に面積倍率で1.1倍以上30倍以下に延伸することにより該前駆層に微多孔を形成させることにより得られる多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種の円筒型電池、角形電池、薄型電池、ボタン型電池、電解コンデンサー等の電池材料に使用されるセパレータ、精密濾過膜等の分離膜、建築用結露防止用通気性フィルム素材、透気性ジャンパー等の衣料品、おむつ、生理用品等の衛生用品、通気性で細菌、ゴミ等の通過を阻止する包装用フィルム、白化度の高い反射フィルム、印刷用紙材料等として有用な微多孔フィルムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂からなり、厚みが5～100μ程度で、厚さ方向に一表面から他の表面に貫通する、孔径が0.01μから5μ程度の連通孔を厚さ方向に垂直な面全面にわたって均一に有する微多孔フィルムは、一般に透気度(秒/10cc)が0.1以上100以下の気体透過性を有する一方で、耐水性を有し、このような性能が要求される数多くの分野で頻繁に使用されている。

【0003】従来、このような多孔質フィルムの製造方法として、(1)結晶性樹脂を縦方向に流動配向させ、その後冷間延伸と熱間延伸を続けて行う方法(例えば、

特公昭55-32531号参照)、(2)可溶性のフィラーを添加しフィルムに成膜し、その後フィラーを溶出させて微多孔化する方法(例えば、特開昭58-29839号参照)、(3)フィラーを添加したフィルムを少なくとも一軸に延伸して微多孔化する方法(例えば、特開昭57-59727号参照)、(4)相溶性の小さい二種類の樹脂を熔融混練することにより、片方の樹脂が他方の樹脂に微分散したフィルムを形成し、次いで該フィルムを少なくとも一軸に延伸して微多孔化する方法(例えば、特開平6-263904号参照)等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】分離膜や電池用セパレータの分野では、特に高強度化や薄膜化が望まれているが、補助層を用いず単独で高倍率の延伸を行ってフィルムの高強度化や薄膜化、均一化を行うことは困難である。従来、例えば、充填剤を含まない場合、密度が0.960g/cm³以上の高密度ポリエチレン(以下HDPEという)をドローダウン比(以下DDRという)20～200で押出して前駆体を形成し、該HDPEの結晶熔点より10～25℃の低い温度で充分時間をかけて30秒間～1時間アニールして比較的大きなサイズの結晶を成長させ、-20～70℃の温度、75%/分以上の速度(例えば171%/分の比較的低い速度)で一軸冷延伸して該前駆体と比較して120～160%の冷延伸長にし、その後続いて該HDPEの結晶熔点より10℃～25℃の低い温度、75%/分以下の速度(例えば34%/分の非常に遅い速度)で一軸熱延伸して該前駆体と比較して235～310%の熱延伸長にすることによりHDPEからなる微多孔フィルムを得る方法が知られている(特開昭62-121737号)。

【0005】しかし、この方法では延伸速度が遅く、効率がよくないことに加え、気孔率を高めるために延伸倍率を開示された範囲以上に上げる、もしくはフィルムの強度を上げるためにヨコ方向に延伸しようとする、延伸中に前駆体が裂け、あるいはネッキング現象等が生じて均一な微多孔フィルムが得られないという問題がある。これらの問題が生じる原因の一つとしては、開孔時の応力上昇がないか、または応力が低下するか、あるいは応力の上昇が少なく、材質全体に有効な延伸配向が付与できず、その結果、一枚のフィルムでは応力が不均一に伝わり、フィルムが破れるか、あるいは不均一化することが考えられる。

【0006】また、この方法を用いた場合、前駆体を構成する熱可塑性樹脂もポリプロピレン、高密度ポリエチレンをはじめとする高結晶性樹脂に限定される。一方、熱可塑性樹脂が無機充填剤を含む場合、従来、熱可塑性樹脂90～35体積%と充填剤10～65体積%とを混合し、押出してDDRが10を超えない範囲でシート状に成形し、少なくとも一方向に1.5～6倍に延伸して

微多孔フィルムにする方法が一般的に行われている。この方法においても、充填剤が含まれるため、もろくなったシートの面積延伸倍率は、2~10倍に限定されるとい問題がある。

【0007】これとは別に、薄膜フィルムの製造方法として、同質の樹脂を重ねるか、剥離性のもう一つの層をラミネートする・共押出する等の手段で延伸前の原反として用意し、これを延伸後剥離除去し、目的の層を得る製造方法も知られている。これらの方法のうち、特開平 6-100719号では、微多孔フィルム形成前駆層の両面に、微多孔形成前駆層と熱融着しない熱可塑性樹脂の外層を共押出して積層シートを得、外層の剥離を行った後、延伸し微多孔フィルムを得る方法が開示されている。しかしながら、この公報では、微多孔形成前駆層の厚み方向における充填剤の存在量を均一化するために外層を積層することが開示されているのみであり、上記の問題点を解決するための具体的手段については開示されていない。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するために、より幅広い種類の樹脂を原料とすることができ、かつ、より高強度化、より薄膜化した微多孔フィルムを幅広い条件で効率よく生産する方法について研究を重ねてきた。その結果、少なくとも1層の熱可塑性樹脂を主成分とする微多孔形成前駆層（以下M層）と、さらに少なくとも1層の成膜性向上を主目的とする、M層に用いられる樹脂とは異なる熱可塑性樹脂よりなる補助層（以下S層）とを多層ダイにより（同時）積層共押出して所定の厚みにし、伝熱媒体により急冷固化させ、所定の範囲の温度、延伸倍率で少なくとも1方向に延伸し、微多孔を形成せしめて多層フィルムを得、次に該S層を剥離除去（場合により回収、リサイクル）して微多孔フィルムを得ることにより、従来の技術では微多孔フィルムを得ることができなかった樹脂組成、延伸条件においても単層または多層の微多孔フィルムを得ることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、微多孔フィルムの製造方法において、少なくとも1層の連続相を形成する熱可塑性樹脂を主成分として含む組成物よりなる微多孔形成前駆層と、さらに少なくとも1層の、該前駆層に用いられる樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を主成分とする補助層とを多層ダイにより積層共押出しを行うことにより所定の厚みにした後、伝熱媒体により該前駆層を急冷固化させて、15℃以上、かつ、該前駆層を構成する樹脂組成物のピカット軟化点に50℃を加えた温度以下の温度条件で、得られた積層体を少なくとも1方向に面積倍率で1.1倍以上30倍以下に延伸することにより該前駆層に微多孔が形成された多層フィルムを得、次いで該補助層を剥離除去することにより、微多孔フィルムを得ることを特徴とする。

【0010】この方法により、M層単独では不可能だった、均一で高度な流動配向を付与することが可能で、延伸工程中に不均一になり裂けてしまう、厚み方向で孔形成性、特性が異なる、幅方向で均一性に欠ける、更には条件的により厳しいバブル法での延伸（特に横方向に高度な延伸を加える目的の場合等には上記理由でのバブルや不均一化の問題の他に、バブル内の空気が抜けて封入できず、延伸が継続して出来ない等の問題がある）ができない等の理由で、いまだかつて達成することができなかった樹脂組成や延伸条件でも、微多孔フィルムを効率よく生産することができる製造方法（1）、及び該方法の中間で得られる多層フィルムが提供される。

【0011】また、本願は、以下の（2）~（19）の発明も同時に提供する。

（2）前駆層（M層）の主成分である熱可塑性樹脂

（A）が、以下の（A1）と（A2）とから少なくとも1種選択されることを特徴とする、上記（1）記載の微多孔フィルムの製造方法。ただし、

A1：結晶化度が40%以上でかつ結晶融点が80℃以上の熱可塑性樹脂；

A2：結晶化度が40%未満でかつガラス転移点が50℃以上の熱可塑性樹脂；である。

【0012】（3）前駆層（M層）が、熱可塑性樹脂

（A）99~50体積%と、以下の（B1）、（B2）、（B3）、（B4）から選択される、少なくとも1種の物質（B）1~50体積%から構成されていることを特徴とする、前記（1）または（2）記載の微多孔フィルムの製造方法。ただし、

B1：熱可塑性樹脂（A）との溶解度パラメータの差が3以内で、かつ弾性率が熱可塑性樹脂（A）の140%以上である熱可塑性樹脂；

B2：熱可塑性樹脂（A）との溶解度パラメータの差が3以内で、弾性率が熱可塑性樹脂（A）の140%未満でかつ結晶化度が40%以上の、熱可塑性樹脂（A）とは異なる熱可塑性樹脂；

B3：熱可塑性樹脂（A）との溶解度パラメータの差が3以内でかつM層とS層とを共押出する温度で少なくとも液体である有機物；

B4：粒子径が10μm以下である有機系または無機系より選択される少なくとも1種の充填剤；である。

【0013】（4）前駆層（M層）が、（A1）99~50体積%と、（B1）、（B2）、（B3）、（B4）から選択される成分を少なくとも1成分含む、少なくとも1種の物質（B）1~50体積%とからなることを特徴とする、上記（2）または上記（3）記載の微多孔フィルムの製造方法。（上記（3）との違いは何ですか？）

（5）前駆層（M層）が、（A2）99~50体積%と、（B1）、（B3）、（B4）から選択される成分を少なくとも1成分含む、少なくとも1種の物質（B）

1～50体積%とからなることを特徴とする、前記

(2) または (3) の微多孔フィルムの製造方法。

【0014】(6) 前駆層 (M層) の主成分である熱可塑性樹脂 (A) が、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フッ素系樹脂、エチレンとビニルアルコールの共重合体、C2～C12の α -オレフィンと一酸化炭素の共重合体及びその水添物、ポリオキシメチレン系重合体、スチレンと α -オレフィンとの共重合体及びその水添物、スチレンと脂肪族モノ不飽和脂肪酸との共重合体、スチレンと共役ジエン系不飽和単量体との共重合体及びこれらの水添物からなる群から選択される少なくとも1種の熱可塑性樹脂からなることを特徴とする、前記

(1) ないし (3) の微多孔フィルムの製造方法。

【0015】(7) 熱可塑性樹脂 (A) を構成するポリオレフィン系樹脂が、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリブテン-1系樹脂、ポリ4-メチルペンテン-1系樹脂、エチレンとC3～C12の α -オレフィンとの共重合体、異なるC3～C12の α -オレフィン同士の共重合体、エチレンと環状オレフィンの共重合体及びその水添物、C3～C12の α -オレフィンと環状オレフィンの共重合体及びその水添物から少なくとも1種選択されることを特徴とする、上記(6)の微多孔フィルムの製造方法。

【0016】(8) 前駆層 (M層) が、少なくとも2層からなり、各層が同種または異種の樹脂組成物からなることを特徴とする、前記(3)の微多孔フィルムの製造方法。

(9) 熱可塑性樹脂 (C) が、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂とから選択されることを特徴とする、前記(1)の微多孔フィルムの製造方法。

【0017】(10) 熱可塑性樹脂 (C) が、ポリブテン-1を主体とした結晶性樹脂であることを特徴とする、上記(9)の微多孔フィルムの製造方法。

(11) 該熱可塑性樹脂 (C) が、以下のC1ないしC3をその構成成分とし、かつ(C1)、(C2)及び(C3)からなる組成物、(C1)及び(C2)からなる組成物、または(C2)及び(C3)からなる組成物よりなる群から選択される混合組成物からなることを特徴とする、前記(1)の微多孔フィルムの製造方法。ただし、

C1: 低密度ポリエチレン (但し、 α -オレフィンが15モル%以下でかつピカット軟化点が80℃以上の、エチレンとC3～C12の α -オレフィンとの共重合体も含むものとする)、またはビニルエステル単量体、脂肪族不飽和モノカルボン酸、該モノカルボン酸アルキルエステルより選択される少なくとも1種の単量体とエチレンとの共重合体、エチレン99～82モル%とスチレン1～18モル%のエチレン-スチレン系共重合体、またはこれらの誘導体から選択される少なくとも1種の共重

合体;

C2: ピカット軟化点が80℃以下の軟質熱可塑性エラストマー;

C3: プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1より選択される少なくとも1種の単量体の単独重合体、またはこれらの単量体とエチレンまたは別の α -オレフィンから選択される少なくとも1種の単量体との共重合体、またはこれらの誘導体から選択される少なくとも1種の共重合体;である。

【0018】(12) 補助層 (S層) が、前駆層 (M層) との界面までブリード可能な添加剤0.2～5重量%を含む熱可塑性樹脂 (C) からなることを特徴とする前記(1)の微多孔フィルムの製造方法。

(13) 前駆層 (M層) が、補助層 (S層) との界面までブリード可能な添加剤0.2～5重量%を含む熱可塑性樹脂 (A) からなることを特徴とする前記(1)の微多孔フィルムの製造方法。

【0019】(14) 多層ダイの開口部断面積 (S1) と、前駆層 (M層) と補助層 (S層) とが積層されたまま急冷固化した結果得られる成形物の断面積 (S2) との比で表されるドローダウン比 ($DDR = S1/S2$) が10以上になるように流動配向を加えることを特徴とする、前記(1)の微多孔フィルムの製造方法。

(15) 共押し出す多層ダイとして、環状ダイを使用することを特徴とする、前記(1)の微多孔フィルムの製造方法。

【0020】(16) 15℃以上、該前駆層を構成する組成物のピカット軟化点+50℃以下、の温度条件内で各々異なる温度条件で二段階以上のステップで合計1.1倍以上30倍以下に積層体を少なくとも一方向に、延伸することを特徴とする、前記(1)の微多孔フィルムの製造方法。

(17) 二段階以上延伸することにより微多孔フィルムを製造する方法において、各段における延伸開始部の温度差が少なくとも10℃以上であることを特徴とする、上記(16)の微多孔フィルムの製造方法。

【0021】(18) 延伸開始部と延伸終了部の温度差が5℃以上の条件下で延伸することを特徴とする、上記(16)の微多孔フィルムの製造方法。

(19) 延伸前、延伸後の少なくともいずれかに、前駆層 (M層) に、2～15Mradの高エネルギー線による架橋処理を行うことを特徴とする、前記(1)の微多孔フィルムの製造方法。

【0022】本発明において、M層は、少なくとも1層の連続相を形成する熱可塑性樹脂 (A) を主成分とする組成物よりなる。このような熱可塑性樹脂 (A) としては、比較的硬質の樹脂で、延伸配向により強度を付与することを可能にするという観点から、以下の(A1)と(A2)とから少なくとも1種選択されることが好ましい。

【0023】また、最終的に得られる微多孔フィルムの孔径を決定する、熱可塑性樹脂 (A) 中での分散状態を適当にするという観点から、熱可塑性樹脂 (A) 99~50体積%と、以下の (B1)、(B2)、(B3)、(B4) から選択される、少なくとも1種の分散相を形成しうる物質 (B) 1~50体積%から構成されることが好ましい。

【0024】さらに好ましくは、下記の (A1) 99~50体積%と、下記の (B1)、(B2)、(B3)、(B4) から選択される少なくとも1種の物質 (B) 1~50体積%との組み合わせ、あるいは、下記の (A2) 99~50体積%と、(B1)、(B3)、(B4) から選択される成分を少なくとも1成分を含む、少なくとも1種の物質 (B) 1~50体積%との組み合わせである。

A1: 結晶化度が40%以上でかつ結晶融点が80℃以上の熱可塑性樹脂;

A2: 結晶化度が40%未満でかつガラス転移点が50℃以上の熱可塑性樹脂;

B1: 該熱可塑性樹脂 (A) との溶解度パラメータ (以下SP値、秋山三郎らによる ポリマーブレンド 125頁~ (1981年 シーエムシー刊) に記載されている方法や、Smallによる Journal of Applied Chemistry 第3巻 71頁~ (1953年) の方法により計算。なお、この方法により計算できない場合は、ポリマーの各種溶媒への溶解性により推定) の差が3以内で、曲げ弾性率 (本願ではASTM D790による曲げ弾性率のことを指す) が該熱可塑性樹脂 (A) の140%以上である熱可塑性樹脂;

B2: 該熱可塑性樹脂 (A) とのSP値の差が3以内で、弾性率が該熱可塑性樹脂 (A) の140%未満でかつ結晶化度が40%以上の、該熱可塑性樹脂 (A) とは異なる熱可塑性樹脂;

B3: 該熱可塑性樹脂 (A) とのSP値の差が3以内でかつ該M層とS層とを共押出する温度で少なくとも液体である有機物 (有機物のSP値は、ポリマーハンドブック 第三版 VII-517頁~ (WILEY INTERSCIENCE刊) に記載の方法により計算);

B4: 粒子径が10μm以下である有機系または無機系より選択される少なくとも1種の充填剤;

なお、ここで言う「結晶化度」とはDSC法により測定した値である。

【0025】結晶化度が40%以上でかつ結晶融点が80℃以上の熱可塑性樹脂 (A1) は、特に限定されるものではないが、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド-6、ポリアミド-66、ポリアミド-6、66をはじめとするポリアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリ-α-ヒドロキシイソ酪酸をはじめ

とする結晶性ポリエステル及びこれらの共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリ3フッ化塩化エチレンをはじめとするそれぞれ自由な共重合体を含むフッ素系樹脂、エチレンとビニルアルコールの共重合体、エチレンやプロピレンに代表されるα-オレフィンと一酸化炭素の共重合体及びその水添物、ポリオキシメチレン系樹脂、スチレンとα-オレフィンとの共重合体及びその水添物、スチレンと脂肪族モノ不飽和脂肪酸との共重合体、スチレンと共役ジエン系不飽和単量体との共重合体及びこれらの水添物等が挙げられる。

【0026】ここで挙げた「ポリオレフィン系樹脂」は、結晶化度が40%以上でかつ結晶融点が80℃以上であれば特に限定されないが、ポリプロピレン系樹脂、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、高分子量ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンをはじめとするポリエチレン系樹脂、ポリブテン-1系樹脂、ポリ4-メチルペンテン-1系樹脂、エチレンとC3~C12のα-オレフィンとの共重合体、異なるC3~C12のα-オレフィン同士の共重合体、エチレンと環状オレフィンの共重合体及びその水添物、C3~C12のα-オレフィンと環状オレフィンの共重合体及びその水添物等であることが好ましい。

【0027】結晶化度が40%未満でかつガラス転移点が50℃以上の熱可塑性樹脂 (A2) は、特に限定されないが、エチレンとノルボルネン等の環状オレフィンの共重合体からなる非晶ポリオレフィン及びその水添物、酸成分がテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸等から選択され、アルコール成分として脂肪族 (含環状) ジオール、芳香族ジオールより選択される成分を含む共重合体からなる非晶ポリエステル、ポリカーボネート及びその共重合体、ポリスチレン及び同系共重合体等であることが好ましい。

【0028】なお、ここで言うガラス転移点とは、示差走査型熱量計 (DSC、パーキンエルマー社製 DSC-7) を用い、サンプルの5mgを溶解、急冷した後、所定の温度から10℃/分の昇温速度で昇温して測定されたものである。また、本発明の微多孔フィルムを製造する方法において、該熱可塑性樹脂 (A) に加えて成分 (B) を使用することが好ましい。

【0029】成分 (B) として熱可塑性樹脂を選択する場合、先述のように前記 (B1) または (B2) の中から少なくとも1成分を選択することが好ましい。これらは、熱可塑性樹脂 (A) との適度な親和性を有し、かつ、熱可塑性樹脂 (A) よりも硬質で延伸により熱可塑性樹脂 (A) との界面を剥離させるようにすることができる熱可塑性樹脂 (B1) であるか、あるいは、熱可塑性樹脂 (A) との適度な親和性を有し、かつ、熱可塑性樹脂 (B1) のように硬質ではないが、延伸により結晶とドメインの間を剥離させるようにすることができる熱可塑性樹脂 (B2) である。

【0030】熱可塑性樹脂(A)との適度な親和性がない、即ち、熱可塑性樹脂(B1)ないし熱可塑性樹脂(B2)と熱可塑性樹脂(A)とのSP値の差が3を超える場合、混練しても分散状態が一定にならず、結果として均一な微多孔フィルムが得られない場合がある。また、SP値の差が3以内でかつ該(A)と比較して比較的軟質(弾性率140%未満)で結晶性が低い場合は、以後の延伸工程で均一に開孔しない場合がある。この場合、先述のように熱可塑性樹脂(A1)と熱可塑性樹脂(B1)ないし熱可塑性樹脂(B2)との組み合わせ、熱可塑性樹脂(A2)と熱可塑性樹脂(B1)の組み合わせが特に好ましい。

【0031】以下に熱可塑性樹脂(A)と熱可塑性樹脂(B1ないしB2)の具体的な好ましい組み合わせを挙げる。例えば、熱可塑性樹脂(A)としてポリプロピレン(以下PP、SP値7.6、弾性率(本願において、弾性率とは、一般にはASTM D790に準拠して測定された曲げ弾性率のことを指す)160kgf/mm²、結晶化度40%以上・・・A1に相当)を選択すると、成分(B)としてポリフェニレンエーテル(以下PPE、SP値9.5、曲げ弾性率230kgf/mm²、結晶化度40%未満、B1に相当)、高密度ポリエチレン(以下HDPE、SP値8.1、曲げ弾性率140kgf/mm²、結晶化度40%以上、B2に相当)等が好適に使用できる。また、熱可塑性樹脂(A)として共重合ポリエステル(テレフタル酸とエチレングリコールとシクロヘキサジメタノールの共重合体、SP値10.3、曲げ弾性率200kgf/mm²、結晶化度40%未満、A2に相当)を選択した場合には、成分(B)としてポリスチレン(SP値9.1、曲げ弾性率330kgf/mm²、B1に相当)等が好適に使用できる。

【0032】また、成分Bとして、熱可塑性樹脂(A)とのSP値の差が3以内でかつ該M層とS層とを共押出する温度で少なくとも液体である有機物(B3、なお、本願でいう有機物とは、分子量5000以下、好ましくは分子量3000以下の有機物を指し、オリゴマーや低分子量重合体も含むものとする)を選択することもできる。

【0033】これら有機物(B3)としては、一般に相分離法により微多孔フィルムを製造するとき使用されるものであればよく、例えば、公知のフタル酸ジオクチル(SP値8.7)、セバシン酸ジオクチル(SP値7.9)、フタル酸ジシクロヘキシル(SP値8.6)、トリフェニルホスフェート(SP値8.6)をはじめとする脂肪族/芳香族のジカルボン酸やリン酸のエステル類や、流動パラフィンやパラフィンワックスをはじめとするパラフィンオイル、環状成分を含むミネラルオイル、液状ポリブテンや液状ポリブタジエンをはじめとする液状ゴム等の常温で液体である有機液状体、常温

で固体であるパラフィンワックス、ロジン類、テルペン樹脂及びその水添物、石油樹脂及びその水添物等、及びこれらの混合成分が挙げられる。これらの種類は特に限定されないが、この選び方によって得られる熱可塑性樹脂(A)と有機物(B3)との相分離状態が変化し、その結果微多孔フィルムの孔径が変化する。

【0034】また、有機物(B3)の各成分と熱可塑性樹脂(A)とのSP値の差は、熱可塑性樹脂(B1)、(B2)の場合と同様、3以内であることが好ましく、この範囲を超えると混練を十分に行っても均一に分散せず、結果として均一な微多孔フィルムが得られない場合がある。さらに、成分Bとして、粒子径(3次元投影法により測定された平均粒子径を指す)が10μm以下である有機系または無機系の充填剤(B4)を用いることもできる。これら充填剤(B4)は、一般にゴムまたは樹脂に使用される有機系または無機系の充填剤が用いられる。有機系の充填剤としては、木粉、パルプ粉等を原料としたセルロース系粉末、スチレン系、アクリル系、シリコン系、その他の樹脂系架橋微粒子等が挙げられる。また、無機系の充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、クレー、カオリン、シリカ、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、マイカ、ガラス粉、ゼオライト、珪酸白土、カーボン等が使用される。これらは、要求される最終孔径と延伸条件により単独または混合して適宜使用される。

【0035】このように充填剤(B4)を成分(B)として用いる場合、熱可塑性樹脂(A)に対する充填剤の分散性を改良する目的で、公知の界面活性剤や可塑剤をはじめとする助剤を用いても差し支えない。なお、熱可塑性樹脂(A)に対して物質(B)を複数用いてもかまわない。さらに、製造時の延伸性、得られる微多孔フィルムの引張強度、引裂強度や孔径分布等を向上させる目的で、熱可塑性樹脂(A)、物質(B)に加え、全体に対し、好ましくは0.05~30体積%の範囲内で、結晶核剤、相溶化剤、軟質樹脂、エラストマーをはじめとする公知の加工助剤を用いても差し支えない。

【0036】本発明に用いられる前駆層(M層)は、得られる微多孔フィルムの強度、耐熱性や厚み方向の孔径分布等の性能面からの要求により、熱可塑性樹脂(A)と物質(B)を成分とする組成物からなる層を二層以上有し、各層が同種または異種の樹脂組成物からなる層から構成される、異なる微多孔状態を有する多層構造をとすることも本発明の好ましい範囲に属する。

【0037】本発明において、S層を構成する熱可塑性樹脂(C)としては、M層の成膜性を向上するものであれば、特に限定されないが、後にM層とS層とが容易に剥離できるよう、M層を構成する熱可塑性樹脂(A)と

の溶解度パラメータの差が、例えば、0.3以上であることが好ましい場合がある。また、これに加え/これとは別に、熱可塑性樹脂(C)の結晶化度が40%以上であることが好ましい場合もある。この要件を満足するためには、具体的には、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂のいずれかを主成分とすることが好ましい。このうちポリオレフィン系樹脂として、好ましい組成は、ポリブテン-1を主体とした結晶性樹脂、あるいは、以下のC1ないしC3をその構成成分とし、かつ(C1)、(C2)及び(C3)からなる樹脂、(C1)及び(C2)からなる樹脂、または(C2)及び(C3)からなる樹脂からなる群より選択される混合組成物である。

C1: 低密度ポリエチレン(但し、 α -オレフィンが15モル%以下でかつVSPが80°C以上の、エチレンとC3~C12の α -オレフィンとの共重合体も含むものとする)、またはビニルエステル単量体、脂肪族不飽和モノカルボン酸、該モノカルボン酸アルキルエステルより選択される少なくとも1種の単量体とエチレンの共重合体、エチレン99~82モル%とステレン1~18モル%のエチレン-ステレン系共重合体、またはこれらの誘導体から選択される少なくとも1種の共重合体;

C2: VSPが80°C以下の軟質熱可塑性エラストマー;

C3: プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1より選択される少なくとも1種の単量体の単重合体、またはこれらの単量体とエチレンまたは別の α -オレフィンから選択される少なくとも1種の単量体との共重合体、またはこれらの誘導体から選択される少なくとも1種の共重合体;

ここに挙げたポリブテン-1とは、ブテン-1含量93モル%以上の結晶性で他のモノマー(例えば、エチレン、プロピレン、C5以上のもの)との共重合体をも含む高分子量のものとし、液状及びワックス状の低分子量のものとは異なり、MI(ASTM D1238(E条件):以後MIと言う)0.2~1.0のものが好ましい。また、ポリブテン-1に水添飽和炭化水素系樹脂(好ましくは、その構成単位の一成分に環状部分を少なくとも一部含む樹脂)を混合した組成物も好ましく用いられる。

【0038】以下に本発明のS層の成分として好ましい混合組成物について説明する。

<成分(C1)>成分(C1)としては、主として延伸性の観点から、硬質、軟質の中間程度の比較的低結晶性(DSC法により35~75%、好ましくは、40~70%の結晶性)の重合体を選ばれる。このような重合体としては、例えば、エチレン系共重合体グループ(前者)として、低密度ポリエチレン[好ましくは直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)、または、超低密度ポリエチレン(VLDPE)等の α -オレフィンが15モル

%以下でかつVSPが80°C以上の、エチレンとC3~C12の α -オレフィンとの共重合体も含むものとする。]が挙げられる。

【0039】また、極性官能基を有するグループ(後者)としては、ビニルエステル単量体、脂肪族不飽和モノカルボン酸、該モノカルボン酸アルキルエステル誘導体から選ばれる少なくとも1種の単量体とエチレンとの共重合体、エチレン99~82モル%とステレン1~18モル%のエチレン-ステレン系共重合体、またはこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種の重合体が挙げられる。後者のグループとしては、好ましくは、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)、エチレン-メタアクリル酸メチル共重合体(EMMA)、エチレン-アクリル酸共重合体(EAA)、エチレン-メタアクリル酸共重合体(EMA)が挙げられる。また、これらには、エチレンと不飽和モノカルボン酸アルキルエステルのアルコール成分のアルキル基の炭素数がC2~C12のもの、好ましくはC2~C8のもの(例えば、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル等)、または上記いずれかの少なくとも2種の単量体より選ばれる多元共重合体、または、これらの少なくとも一部がケン化されたカルボキシル基を有し、その少なくとも一部分がアイオノマー化された重合体(アイオノマー樹脂)も含まれる。

【0040】これらの共重合体のエチレン以外の単量体の量は、好ましくは1.5~12モル%で、より好ましくは2~10モル%である。この量が1.5モル%以上の場合、柔軟性、各強度特性等に優れてくる。また、この量が12モル%を超えると、押出し加工性、他成分との混合性等に劣ってきたり、またこのようなものを表層(最外層)として使用した場合、面同士がブロッキングして取扱いに問題がでてくる場合がある。

【0041】また、これらの樹脂のMIは、通常、0.2~1.0で、好ましくは0.3~5である。MIが0.2未満では原料の混合性、押出し性に問題を生じ、また、MIが1.0を超えると多層押出時にM層との層間の乱れを引き起こしやすく、また、S層としての強度が不足する場合があります、例えば、延伸時に破れやすくなる等の悪い現象があり好ましくない。

【0042】以上の述べたもののうち、S層の1成分として用いる場合に、好ましいのはEVAであり、その酢酸ビニル基(VAc)含量は好ましくは3~8モル%、更に好ましくは3~7モル%である。前者のグループの低密度ポリエチレンのうち、好ましい例である直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)とは、中圧法、低圧法、または場合によっては高圧法でも得られた、実質的に線状のもの、または線状に近い所の低密度ポリエチレンを意味し、エチレンに、特に α -オレフィンとしてプロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数C3~C12

の α -オレフィン類から選ばれる少なくとも1種のオレフィンを9モル%以下、好ましくは1.5~8モル%程度を共重合したものである。

【0043】また、これらLLDPE(含VLDPE)のMIは、前述の後者グループの場合と同様の理由により、通常、0.2~1.5、好ましくは0.2~1.0である。また、これらLLDPE(含VLDPE)の密度は、一般に0.890~0.935 g/cm³の範囲のものである。より好ましい超低密度ポリエチレン(VLDPE)とは、上記の要因を含む比較的共重合比率の高い領域のもの(但し、上述モノマーのごとき短鎖分岐は保有するも、それ以上の長鎖分岐は実質的に少ないか、または含まない線状に近い領域を保持しているものを言う)を意味し、一般に密度が0.890~0.905 g/cm³程度で結晶化度が20~35%程度のものを言う。また、上述のVLDPEを除く通常のLLDPE部分の密度は、0.905~0.935 g/cm³であり、好ましくは、0.910~0.935 g/cm³である。

【0044】また、これら樹脂のVSPは80℃以上、好ましくは、85℃以上である。また、好ましいモノマーの α -オレフィンの炭素数は、C5~C12である。これらのものは、またDSC法(10℃/分のスキャン・スピードで測定)での主ピーク(多数ピーク(2~3ヶの)の場合は、最も高温側のピーク)の結晶融解温度(T_m)が108℃以上125℃以下のものを言い、通常の高圧法により得られる長鎖分岐した低密度ポリエチレン(密度0.915~0.927 g/cm³のもの)で結晶融解温度が100~108℃のものとは区別されるものである。

【0045】LLDPE、VLDPEと同様に好ましいものとしては、例えば、シクロペンタジエン誘導体からなる配位子とジルコニウム、チタン等との錯体である単一活性点触媒で、エチレンと、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等の炭素数C3~C12の α -オレフィン類から選ばれる少なくとも1種のオレフィンを9モル%以下、好ましくは1.5~8モル%程度を共重合した、いわゆるシングルサイト触媒重合熱可塑性プラスチック(SSC-PE)が挙げられる。

【0046】これらSSC-PEのMIは、LLDPE、VLDPEの場合と同様の理由により、通常、0.2~1.5であり、好ましくは、0.2~1.0である。また、これらの密度は、一般に0.890~0.935 g/cm³の範囲のものである。また、これら樹脂のVSPは、80℃以上、好ましくは85℃以上である。また、好ましいモノマーの α -オレフィンの炭素数は、5個~12個であり、触媒の種類により生成される長鎖分岐があってもよい。また、これらの樹脂は上記以外の他の新しい触媒により得られた共重合体でもよい。成分

(C1)として、更に好ましくは、上述のEVA、EEA、EAA、EMMA、EMA、また該エステルアルコール成分の炭素数がC2~C8の共重合体、エチレン99~82モル%とスチレン1~18モル%のエチレン-スチレン系共重合体のグループ(Gf)から選ばれる少なくとも1種の共重合体と、同様に上述のLLDPE、VLDPE、エチレン- α -オレフィン共重合体、SSC-PEから選ばれる少なくとも1種の共重合体のグループ(G1)との混合組成である。この場合、より好ましい両者の混合比率は $0.10 \leq G1 / (Gf + G1) \leq 0.90$ 、更に好ましくは、 $0.30 \leq G1 / (Gf + G1) \leq 0.70$ である。また、上記すべての樹脂のカルボン酸基含有単量体でのグラフト変性樹脂を使用しても良い。

<成分(C2)>次に、成分(C2)のVSPが80℃以下の軟質、熱可塑性エラストマーとしては、 α -オレフィンエラストマー、すなわち、異なった α -オレフィン同士の少なくとも自由な2種以上の共重合体(炭素数C3~C12)、或いはエチレンと炭素数C3~C12の α -オレフィン共重合体、ブチルゴム系エラストマー、スチレン-共役2重結合ジエン誘導体ブロック共重合エラストマー、該エラストマーの共役2重結合または環由来の部分の少なくとも1部を水素添加した共重合体、熱可塑性ポリウレタン等から選ばれる少なくとも1種の重合体が好ましい。また、(C1)の場合と同様に、上記の樹脂のグラフト変性樹脂を用いてもよい。

【0047】これらのうち、 α -オレフィンエラストマー、つまり α -オレフィン同士の共重合体、またはエチレンと α -オレフィンとの共重合体よりなる熱可塑性エラストマーが好ましく、前者は異なる α -オレフィン(C3~C12)同士の自由な少なくとも2種以上の共重合体、後者は、エチレンと炭素数が3~12の α -オレフィンから選ばれる1種またはそれ以上の α -オレフィンとの軟質の共重合体のことを言う。このような α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、4-メチル-1-ペンテン、オクテン-1等が挙げられる。前者の場合の例としては、プロピレンとブテン-1、プロピレンと4-メチルペンテン-1、ブテン-1と4-メチルペンテン-1等の共重合体が挙げられる。

【0048】また、後者の場合の好ましい α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1であり、共重合体のエチレンの含量は5~95モル%、好ましくは40~93モル%、より好ましくは65~90モル%の範囲である。更に好ましくは75~85モル%である。これらの α -オレフィンエラストマー共重合体の密度は、一般に0.860~0.905 g/cm³であり、好ましくは、0.865~0.900 g/cm³である。これらの α -オレフィンエラストマー共重合体のVSPは75℃以下が好ましく、より好ましくは、70℃以下、更に

好ましくは、60℃以下である。これらは、これらの α -オレフィンエラストマー共重合体は、一般にゴム状の領域で実質的に非晶質のものから結晶化度30%程度以下のものを含むが、結晶化度は20%以下が好ましく、より好ましくは、15%以下、更に好ましくは、10%以下の低度の部分結晶性のものである。また、その結晶の融点は、DSC法(10℃/分の昇温スピード)による測定で、120℃以下のものが通常好ましく、より好ましくは、110℃以下、更に好ましくは、100℃以下である。

【0049】 α -オレフィンエラストマー共重合体の中で好ましいのは、エチレンとプロピレンまたはブテン-1、プロピレンと、ブテン-1または4メチルペンテン-1または両者の混合物との共重合体で、例えば、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物系の触媒で重合したランダム共重合体であり、MIが0.1~1.0であるが、MIとしては、0.2~6の熱可塑性エラストマーが好ましい。これらと同様に好ましいのは、例えば、シクロペンタジエン誘導体からなる配位子とジルコニウム、チタン等との錯体である単一活性点触媒で、エチレンと、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等の炭素数3個~12個の α -オレフィン類から選ばれる少なくとも1種のオレフィンを共重合した、密度が0.860~0.900 g/cm³、MIが0.1~1.0のものが挙げられるが、好ましくは密度が0.865~0.890 g/cm³であり、MIが0.2~6の実質的に融点を持たないシングルサイト触媒重合熱可塑性エラストマーである。

【0050】また、これらと同様に成分(C2)として好ましいのは、密度が0.850~0.900 g/cm³(好ましくは0.860~0.890 g/cm³)、MIが0.1~1.0(好ましくは、0.2~6)のニッケルパラジウム系金属錯体触媒(ブルックハート触媒)により重合されたポリエチレン系エラストマーである。また、これらの新触媒系で重合される、エチレン81~53モル%とスチレン19~47モル%の軟質エチレン-スチレン系共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBBC)及びその水添物、または希土類金属等を有する触媒で共重合されたオレフィン-極性基含有単量体のランダムまたはブロック共重合体等を用いることもできる。

【0051】これらの中でも、一般の非加硫ゴムのようにその形状がブロック状でなく、しかもコールド・フローを起こさない、ペレット状で供給され、単体でもフィルム状に押出し加工できる程度の十分な熱可塑性を有するものが好ましい。

<成分(C3)>次に成分(C3)としては、成分(C1)、(C2)よりも硬質で比較的高い結晶化度の高い成分よりなる、ポリプロピレン、(高分子量)ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、(以後それぞれ、I

PP、PB-1、PMT-1と略する)が挙げられる、これらは、単体で使用する時はそれ自体で、混合して使用する場合は、成分(C3)全体としてのVSPが80℃以上、好ましくは90℃以上、より好ましくは100℃以上の比較的硬質の重合体よりなることが好ましい。

【0052】成分(C3)の一つであるIPPは、通常市販されている様なアイソタクティシティーの高い結晶性PPを意味し、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンと7モル%以下のエチレン、ブテン-1等またはその他の α -オレフィンとの共重合体を含むものが好ましい。または、上記以外の α -オレフィン同士の共重合体(例えばプロピレン、ブテン-1、4メチルペンテン-1等より自由に組合せた、また更にこれらに少量のエチレンを共重合したもの等)で上記の特性を満たすものも用いることができ、また、それぞれを任意に混合してもよい。

【0053】これらのメルトフローインデックス[ASTM D1238(L条件)で測定。以後MFIと略する]は通常0.1~3.0であり、好ましくは、0.5~2.0であり、より好ましくは、0.7~1.5である。MFIが上記未満では、加工時における混合性及び光学特性等に問題が生じる様になり、上記を超えて多量に用いる場合、押出安定性に問題を生じるようになる。

【0054】PB-1は先述したものと同じものである。また、IPPとPB-1との混合物またはこれらのどちらかまたは両者に水添飽和炭化水素系樹脂(好ましくは、その構成単位の一成分に環状部分を少なくとも一部含む樹脂)を混合した組成物を用いることが好ましい。また、上記の他に適度の相溶性、分散性がある硬質のポリマーであれば、本発明二用いることができる。

【0055】PMT-1としては、4-メチルペンテン-1含量85モル%以上の、結晶性で、少なくとも1種の他の α -オレフィンモノマーとの共重合体を含むものが好ましい。更に、これらの重合体及び共重合体は、相互に自由な割合で混合して用いることもできる。また、前述のIPP、PB-1、または他の公知の樹脂を50重量%を超えない範囲で混合して用いても良い。この量は、40重量%を超えない量であることが好ましく、30重量%を超えない量であることがより好ましい。

【0056】次に、本発明の微孔性フィルムの製造時に用いるS層における、上記の各成分の好ましい組合せとしては、①：(C1)と(C2)、②：(C2)と(C3)及び、③：(C1)と(C2)と(C3)を主体とする混合組成が挙げられる。これらの混合量の好ましい範囲は以下の通りである。

- ① $0.05 \leq C2 / (C1 + C2) \leq 0.90$ 、
- ② $0.30 \leq C2 / (C2 + C3) \leq 0.90$ または
- ③ $0.05 \leq C2 / (C1 + C2) \leq 0.90$ かつ $0.05 \leq C3 / (C1 + C2) \leq 2.0$

より好ましくは、以下の通りである。

- ① $0.07 \leq C2 / (C1 + C2) \leq 0.70$ 、または
 ② $0.40 \leq C2 / (C2 + C3) \leq 0.87$ 、または
 ③ $0.07 \leq C2 / (C1 + C2) \leq 0.70$ かつ
 $0.07 \leq C3 / (C1 + C2) \leq 1.0$
 更に好ましくは、以下の通りである。

- ① $0.10 \leq C2 / (C1 + C2) \leq 0.50$ 、または
 ② $0.50 \leq C2 / (C2 + C3) \leq 0.85$ 、または
 ③ $0.10 \leq C2 / (C1 + C2) \leq 0.50$ かつ
 $0.10 \leq C3 / (C1 + C2) \leq 1.0$ である。

【0057】ここで軟質成分(C2)の混合量が少ない場合は、①、②、③の場合とも混合物としての、相乗効果を発揮し難くなり、例えば、S層の延伸性向上効果が低下する。また(C2)の混合量が多すぎても、フィルムが軟質化しすぎ、M層に十分に延伸配向を付与できず、孔が全く、あるいは不均一にしか開かない傾向にある。また、成分(C2)を好ましい重量の範囲から選択することにより、①、②、③の場合とも混合物としての相乗効果が大きくなり、諸特性が向上してくる。例えば、フィルムの強度、延伸性等が段階を追って向上する。

【0058】以上の各混合組成組合せのうち、特に好ましい組合せは、③の(C1)と(C2)と(C3)を主体とするものである。この場合、成分(C3)は、混合組成の押出し・延伸性を他の成分と相乗的に改良する効果大きい、(C3)の混合量が少ない場合は、例えば、フィルムの加工性に改良の効果が少なくなる。(C3)の混合量が多すぎると、押出成形性に劣って来る等のため、好ましくは上記の範囲である。ここで、成分(C1)は、好ましくは特定のエチレン系共重合体よりなり、前述の3成分(C1)、(C2)、(C3)の混合体の中で主成分となることが好ましい場合がある。

【0059】3成分のうち、成分(C1)と成分(C3)のみの混合の場合は、通常混合性、相溶性があまり良くなく、前述の相乗効果も期待し難いが、成分(C2)を加えると、それらの欠点を著しく改善するものである。上記の作用機構としては、成分(C1)に含まれるエチレンと極性官能基に関係する構造からくる特性と他成分の微妙な相互作用、または、混合体の結晶構造、及び混合体の分散状態、処理による効果等、複雑な相乗作用によるものと思われる。

【0060】さらに、成分(C1)が主体の場合、上記各成分をペレット状でドライブレンドし、混練能力の優れた押出機により熔融混練押出しを行なってフィルム原反とした場合、成分(C1)に分散している成分(C3)の内部もしくはその周囲近辺に、成分(C2)が複雑に分散または反応し相互作用をしている状態等が考え

られる。

【0061】これらは、フィルム状成形物に加工して、流動配向を与えた場合、成形条件によりその分散形状が異なってくる。例えば、比較的高温230～260℃で上記混合物を小さなスリット(例えば1.5mm)を有するフィルム、シート等用のダイからそのまま、または一定のドロー比をかけて押出し、急冷してフィルムに加工した場合は、硬質成分(C3)の種類、量にもよるが、例えば、20重量%のPPを混合して行なった場合には、成分(C3)、PPのある部分は主成分(C1)の中で流れる方向に、その分散粒子を繊維状に配向させた、あたかもガラス繊維で強化した如き構造にもなり、非常に強度等諸特性の改善された性質も発揮される場合があると思われる。また、上記処理後エネルギー線、化学処理、イオン注入等の加工を加えると更に特徴が発揮される場合があるが必ずしも必須とは限らない。

【0062】また、②：(C2)+(C3)の場合、特に好ましく使用される(C2)熱可塑性エラストマーは、エチレン含量65ないし95モル%(好ましくは75ないし93モル%)の非晶性または部分低結晶性の共重合体であり、例えば、プロピレン、ブテン-1とのランダム共重合体等が挙げられ、ペレット状で供給されるものである。

【0063】また、S層としては、上記①～③の混合重合体が少なくとも50重量%、好ましくは80重量%以上になるよう、諸特性を害しない範囲でさらに他の公知の樹脂を加えた層として用いても良い。このS層は、それ自体のドローダウン性及び延伸性がよいばかりでなく、多層にしたときに発揮する、M層に格段の(M層単独では不均一化、破断してしまうような)高ドローダウン性、(タテ、横方向に厚みムラのない)高均一性を発揮し、更に原反パンク、延伸パンクをも防ぎ、更にM層の延伸性及び延伸による開孔性を大幅に改良する効果がある。また、延伸中に前駆層にネッキングが発生するのを防ぐ効果もある。また、共延伸中は適度な層間密着力があり、両層を構成する樹脂の差による延伸歪(それぞれ単層では延伸条件が異なるために発生する歪)を生じさせることなく、逆に全体として延伸最適条件が広がり、全体としてより安定化する相乗効果を発揮する。その結果、全層としての延伸特性(得られる微多孔フィルムの孔径制御及びその分布、空孔率等)がよくなるばかりか、特に最終的に微多孔フィルムとして使用するM層の延伸効果を著しく改良する。その改良点としては、たとえば、M層単独では面積延伸倍率で2倍までしかいかないような延伸条件下でも、S層と積層することにより10倍まで延伸可能となる。その結果例えば高配向により孔径をコントロールして強度を保ったまま空孔率が増大させることができる。

【0064】また、M層との剥離性または同時に延伸中の密着性を高めるために、S層を構成する熱可塑性樹脂

(C) には、M層との界面までブリード可能な添加剤を含有させることが好ましい。このような添加剤の例としては、非イオン系の界面活性剤、例えば、脂肪酸と多価アルコールとのエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、または、高級アルコール、ワックス類、フッ素系・シリコン系の添加剤、その他特殊な機能を有する個々の目的に合致したものが挙げられ、これらを目的に合わせて選択すればよい。

【0065】M層とS層を共押出して延伸した後、これらはすばやくM層との界面にブリードするため、両層の剥離が容易にできると同時に、両層の間に適度な密着性を保ちつつ、静電気の発生防止及びブリーク対策も行うことができる。また、これにより、エージングすることなく、オンラインでも高速で破損することなく微多孔フィルムを剥離して巻き取ることが可能となる。

【0066】また、ブリード可能な添加剤をM層に適用してもよい。これら添加剤の添加量は、0.2～5重量%であることが好ましく、0.2重量%未満では、剥離が容易になる効果等が十分に得られない場合があり、また、この量が5重量%を超えると両層の間に適度な密着性が保たれず、延伸中に剥離する場合がある。

【0067】M層とS層とを合わせた全体の層構成としては、少なくとも両層が1層ずつ含まれていればよいが、例えば、M層/S層、M層/S層/M層、S層/M層/S層、M層/S層/M層/S層/M層等が挙げられる。生産性の面から複数のM層を含む層構成が望ましい。また、先述したように、各M層及びS層はそれぞれ多層構造であってもよい。特に、微多孔フィルムの高性能化、高品質化を優先する場合、好ましいのは、S層/M1層/M2層、S層/M1層/M2層/S層、S層/M1層/M2層/M1層、S層/M1層/M2層/M1層/S層、M1層/M2層/M1層/S層/M1層/M2層/M1層等である。

【0068】次に、M層とS層を合わせた延伸前の全層の厚みは、好ましくは、5～1000 μ mで、より好ましくは、10～700 μ mである。この厚みの下限は、M層中の結晶サイズやM層中に含まれるB成分の分散径により決定され、この厚みの上限は、押出し、流動配向を付与した後の急冷時、あるいは延伸中の加熱及び/または冷却の際の温度ムラにより決定される。

【0069】また、S層の、S層とM層とを含めた全層厚みに対する比率は、一般に10～90%、好ましくは20～80%、より好ましくは30～70%である。上記範囲の下限は、S層の冷間延伸力で、M層それ自体単独で冷間延伸による開孔を達成することのできない条件下でも冷間延伸による開孔を特に安定に（フィルムの破れ、サージングなしに）達成させ本発明の相乗効果を発揮させるために必要な比率である。また、高温延伸域でも同様な効果が認められる。その比は、M層の構成により最適になるように決定すれば良い。例えば、M層が冷

間延伸により開孔せしめ難い組成層を含む場合は、ベース層の該層比率下限は比較的高く、逆に開孔せしめやすい組成層を含む場合は、加工上のみを考えると低い該層比率レベルで良い。

【0070】本発明では、少なくとも1層のM層を構成する熱可塑性樹脂を主成分とする組成物と少なくとも1層のS層を構成する熱可塑性樹脂を主成分とする組成物とが、それぞれ別々の押出機で熱可塑性熔融し、多層ダイより共押出後、伝熱媒体により急冷固化させ十分均一なチューブまたはシート状原反とする。共押出の方法としては、多層のTダイ法、多層の環状ダイ法とが挙げられるが、後者の方法がその製法の一例として、原反効率の良さ、流動配向の均一性等の点で好ましい。

【0071】この際、続いて行われる延伸によりM層の開孔性を容易にするために、ダイから押出して伝熱媒体により急冷固化させる間に、多層ダイの開口部断面積(S1)と、M層とS層とが積層されたまま急冷固化した結果得られる成形物の断面積(S2)との比で表されるドローダウン比(DDR=S1/S2、ただし、Tダイを使用する場合はダイの両端のネックインの部分を除いて算出する)が10以上になるように流動配向を加えることが望ましい。

【0072】次いで、M層とS層とからなる原反は、15℃以上、M層を構成する樹脂組成物のVSPに50℃を加えた温度以下の温度条件で少なくとも1方向に面積倍率で1.1倍以上30倍以下延伸し、微多孔またはその前駆状態を形成させる。延伸時にS層が存在することによって高配向がM層に付与され、M層中の異なる二相、例えば熱可塑性樹脂(A)の結晶核とその周りのドメインの間、あるいは熱可塑性樹脂(A)と物質(B)の間に微細な剥離が生じ、これが微多孔のもととなる。延伸温度は15℃以上、かつ、M層を構成する樹脂組成物のVSPに50℃を加えた温度以下の範囲にしなければ、延伸ムラが発生する、あるいは開孔しないといった問題が発生する。延伸倍率が上記の範囲外、例えば、1.1倍未満であると、M層が均一に開孔しないか、あるいは全く開孔しない。また、延伸倍率が30倍を超えると原反が安定に延伸できず、時には破断してしまうといった現象が発生する。延伸方向はM層の組成ならびに微多孔フィルムに要求される特性により決定されるが、一軸でも二軸でもかまわない。

【0073】延伸の方法は、ロール延伸法、テンターフレーム法、(ダブルバブル、トリプルバブル等のマルチバブルプロセスを含む)チューブラー法等の各種方法があるが、以下の理由等からチューブラー法によるのが好ましい。

1) 先述したように原反をチューブ状で作成するのが好ましい。

2) 得られる微多孔フィルムの厚み方向、幅方向、長さ方向における均一性、高流動配向を付与した結果開孔が

容易になる。

- 3) 開孔サイズや分布の均一性がよい。
- 4) テンターでの延伸時のチャック部やネックインによる製品のロスがない。
- 5) 孔の開いていないS層が存在するためエアー漏れの心配がない。
- 6) 開孔時のM層由来の(特に、M層単層では破断するような高延伸倍率、延伸温度、またはM層に含まれるゲル、ボイド、組成ムラ、厚みムラに由来する)破断(パンク)を防止する効果がある。
- 7) 開孔時のM層の延伸応力上昇がない、または少ない場合の破断(パンク)防止効果がある。

【0074】また、延伸は、1) 延伸の際、より確実に微多孔を形成させる、2) 得られる微多孔フィルムの微孔特性を使用される用途に合わせる、3) 寸法安定性を付与する、4) タテ/ヨコの延伸度合いを変換・移動する、等の目的で、多段階に分けて行ってもよい。この場合、15℃以上、かつ、M層を構成する樹脂組成物のVSPに50℃を加えた温度以下の温度で、かつ、合計面積倍率が1.1倍以上30倍以下であれば特に限定されないが、各段における延伸開始部の温度差が少なくとも10℃以上であることが好ましい。例えば、M層を構成する樹脂組成物のVSPから10℃を引いた温度で1.2倍の延伸後、M層を構成する樹脂組成物のVSPに30℃を加えた温度で2倍の延伸を行ってもよい。

【0075】また、同様な目的で、延伸開始部と延伸終了部の温度差が5℃以上の条件下で延伸してもよい。なお、ここでいう延伸温度とは、延伸開始部の温度のことをいう。また、寸法安定性を特に重要視する場合は、最終延伸段の温度を高めにしてヒートセット効果を付与しても、または次工程としてヒートセット工程を加えてもよい。

【0076】さらに、M層とS層からなる積層原反の延伸性、M層の延伸開孔性を高め、また微多孔フィルムの強度、耐熱性、寸法安定性を向上させる目的で、延伸前、延伸後の少なくともいずれかにおいてM層に2~15Mrad、好ましくは2.5~10Mradの高エネルギー線により、架橋処理を行ってもよい。この際の方法としては、電離性放射線、例えば電子線、放射性同位元素から放射されるβ線、γ線を照射する方法、またはベンゾフェノンやパーオキサイド等の増感剤をあらかじめM層に混合しておき、紫外線照射を行う方法等が挙げられ、これらのうち、工業的には高エネルギー電子線を使用するのが好ましい。また、多層状のM層の所定層の架橋度合いを、目的により、架橋されやすい、またはされにくい樹脂を使用したり、分子量の高いもの、または低いものを使用したり、架橋を促進する、または抑制する添加剤等を利用したり、エネルギー線の透過深度を制御したりすることにより、コントロール(例えば、表層の架橋密度を高くする、中間層の架橋密度を下げる、ま

たは実質的にゲル分率が測定できない程度の弱い架橋を行う等)してもよい。さらにこれらの架橋処理をS層に適用し、相乗効果を得てもよい。

【0077】上記の積層後延伸されたM層とS層の延伸積層体からS層を剥離することにより、少なくとも1枚の微多孔フィルムが得られる。この微多孔フィルムの厚みは、好ましくは1~150μ程度、より好ましくは5~100μ程度である。該延伸積層体は延伸歪を内蔵することがあり、その除去のために、延伸後に該延伸積層体を緊張状態あるいは緩和状態(収縮させる)に保ち、所定温度、通常は延伸温度(複数段階延伸した場合はその最高温度)の前後近くの温度で加熱することにより安定化できる。また、場合により最後に多少の(自由方向の)一軸延伸を加え配向移動処理を行ってもよい。この歪除去のための加熱時間は、温度、該積層体に残存する歪量等に応じて設定するが、通常約5秒間から2分間である。必要に応じて、この熱処理を剥離後の微多孔フィルムに対して行ってもよい。また、剥離により該延伸積層体から除去されたS層は、リサイクルしてS層の少なくとも一部に、または場合によりM層に混合して使用してもよい。

【0078】

【発明の実施の形態】次に実施例と比較例を挙げて本発明具体的な例を説明する。以下の実施例で使用する熱可塑性樹脂組成を表1、表2に示す。なお、実施例中に示される透気度はASTM D-726(B)法に基づいて測定したガーレー値(秒/10cc)である。

【0079】

【実施例1】内部層のM層として組成15を、外部層のS層として組成21を使用し、それぞれ2台の40mm径(L/D=37)押出機で、シリンダ部最高温度190℃で可塑性混練し、2種2層の環状ダイより共押出し(厚み比:M層/S層=1/1)、ダイ先端と水の均一に出る水冷リングの間の距離を調節してDDR72の原反を安定に得た。この原反を、2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により52℃に加熱し、そのまま内部に空気を入れ、整流接触ガイドを用いて連続的に膨張させて機械方向(以下縦方向)の延伸倍率が3倍、機械方向に垂直な方向(以下ヨコ方向)の延伸倍率が3倍になるように延伸し、次いでもう一組の2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により95℃に加熱し、タテ方向の延伸倍率が2倍、ヨコ方向の延伸倍率が1.5倍になるように再延伸し、さらにもう一組の2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通してチューブ状にして周方向より熱風により95℃に加熱してタテ方向に5%、ヨコ方向に5%収縮させながら30秒間ヒートセットした。最後に両端をスリットしながら、延伸されたS層をM層から剥離することにより目的の微多孔フィルム(厚み15μ、透気度54)が得られた。また、剥離時には静電

気の発生もなく、高速剥離性（70m/分）もよかった。更に、各工程中でも適度な密着性があり、剥離してバラバラになることもなかった。

【0080】

【比較例1】M層として組成15を使用し、40mm径（ $L/D=37$ ）押出機で、シリンダ部最高温度190℃で可塑化混練し、単層のTダイより押出し、ダイ先端と通水した水冷キャストロールの間の距離を調節してDDR72の原反を得ようとしたが、DDR20で揺れや不均一な伸びが発生し、DDR25で破壊してしまった。結局、DDR23の原反を、52℃に加熱されたロール延伸機に通して、機械方向の延伸倍率が3倍になるように延伸しようとしたが、原反は延伸倍率2倍以上には安定して延伸できず、目的の微多孔フィルムを得ることはできなかった。また、このようにS層を用いない方法で環状ダイを使用した場合でも、DDR30で揺れや不均一な伸びが発生し、DDR33で破壊してしまった。仮にこの方法でDDR30の原反を作成しても、延伸中にパンクを起こし、また延伸されていても不均一で、しかも内部空気が漏れて延伸不可能であることは明らかであると思われた。

【0081】

【実施例2】M層として組成14（VSP120℃）を、S層として組成25を使用し、それぞれ2台の押出機で、シリンダ部最高温度200℃で可塑化混練し、二種二層Tダイより押出し（厚み比：M層/S層=2/1）、ダイ先端と冷却ロールの間の距離及び冷却ロールの速度を調節してDDR18の原反を得た。この原反を70℃に加熱されたロール延伸機に通してタテ方向の延伸倍率が5倍になるように延伸し、次いで103℃に加熱されたテンター延伸機に通してヨコ方向の延伸倍率が5倍になるように延伸し、さらに120℃で30秒間加熱してヒートセットし、これをスリットしながら、延伸されたS層をM層から剥離することにより目的の微多孔フィルム（厚み25μ、透気度2.3）を得た。

【0082】

【比較例2】実施例2と同様にして得た、DDR18の原反を、0℃に冷却されたロール延伸機に通してタテ方向の延伸倍率が5倍になるように延伸しようとしたが、伸びが小さく破断し、延伸をすることは不可能であった。

【0083】

【比較例3】実施例2と同様にして得た、DDR18の原反を、175℃に加熱した二軸延伸試験装置（ストレッチャー）でタテヨコ5×5倍に延伸し、その後延伸されたS層を剥離してフィルムを得た。この延伸されたM層（厚み25μ）の透気度は100秒以上と大きく、また表面ならびに断面を走査型電子顕微鏡で観察したが、微多孔は認められなかった。

【0084】

【実施例3】内部層のM層として組成16を、外部層のS層として組成24を用い、実施例1同様、2種2層の環状ダイより共押出し（厚み比：M層/S層=2/1）、ダイ先端と水の均一に出る水冷リングの間の距離を調節してDDR15の原反を得た。この原反を、2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により78℃に加熱し、そのまま内部に空気を入れ、整流接触ガイドを用いて連続的に膨張させてタテ方向の延伸倍率が5.5倍に、ヨコ方向の延伸倍率が4.5倍になるように同時二軸延伸し、冷却ゾーンで30℃の冷風で冷却してバブル延伸した。次いでもう一組の2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により100℃に加熱して30秒間ヒートセットした。最後に両端をスリットしながら、延伸されたS層をM層から問題なく剥離することにより目的の微多孔フィルム（厚み10μ、透気度1.6）が得られた。

【0085】

【比較例4】実施例3で得た原反を78℃に加熱した二軸延伸試験装置（ストレッチャー）でタテ方向に7%延伸し、その後延伸されたS層を剥離してフィルムを得た。このフィルムの透気度は100以上と大きく、また表面ならびに断面を走査型電子顕微鏡で観察したが、微多孔は認められなかった。

【0086】

【比較例5】実施例3で得た原反を、2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により78℃に加熱し、そのまま内部に空気を入れ、整流接触ガイドを用いて連続的に膨張させてタテ方向の延伸倍率が6.5倍に、ヨコ方向の延伸倍率が5.5倍になるように同時二軸延伸し、冷却ゾーンで20℃の冷風で冷却してバブル延伸した。このとき、パンクが多発し、2~3mほどの長さの厚みの不均一なフィルムしか得ることができなかった。

【0087】

【比較例6】M層のみの原反を実施例3と同様に作成し、実施例3同様延伸を試みたが、パンク多発、バブルの揺れ、内部空気漏れ等の問題のため、タテ方向に3倍、ヨコ方向に2.5倍延伸された不均一なフィルムしか得られなかった。また、このフィルムを観察したが、周方向に部分的に開孔し、大部分は未開孔のままであった。

【0088】

【実施例4】M層として組成17を、S層として組成23を用い、実施例1と同様の方法により共押出し（厚み比：M層/S層=1/5）、ダイ先端と水の均一に出る水冷リングの間の距離を調節してDDR15の原反を得た。この原反を、2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により124℃に加熱し、そのまま内部に空気を入れ、整流接触ガイドを用いて連続的に膨張させてタテ方向の延伸倍率が3.9倍に、ヨコ

方向の延伸倍率が2.8倍になるように延伸し、次いでもう一組の2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により120℃に加熱して30秒間ヒートセットした。最後に両端をスリットしながら、延伸されたS層をM層から剥離することにより目的の微多孔フィルム(厚み10 μ 、透気度1.5)が得られた。

【0089】

【比較例7】M層として組成17を使用し、比較例1と同様にして、単層Tダイより押出し、ダイ先端と冷却ロールの間の距離及び冷却ロールの速度を調節してDDR10の原反を得た。この原反を120℃に加熱されたロール延伸機に通してタテ方向の延伸倍率が3倍になるように延伸しようとしたが、延伸中に原反が裂け不可能であった。

【0090】

【実施例5】M層として組成19を、S層として組成24と、組成22を用い、3台の押出機で、シリンダ部最高温度230℃で可塑化混練し、3種5層環状ダイより押出し、組成22層/組成24層/組成19層(M層)/組成24層/組成22層の層構成(厚み比3/8/10/8/3)で共押出し、ダイ先端と水の均一に出る水冷リングの間の距離を調節してDDR15の原反を得た。この原反を、2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により104℃に加熱し、そのまま内部に空気を入れ、整流接触ガイドを用いて連続的に膨張させてタテ方向の延伸倍率が5.5倍に、ヨコ方向の延伸倍率が4.5倍になるように同時二軸延伸し、冷却ゾーンで20℃の冷風で冷却してバブル延伸した。次いでもう一組の2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により130℃に加熱して20秒間ヒートセットした。最後に両端をスリットしながら、延伸されたS層をM層から剥離することにより2枚の目的の微多孔フィルム(厚み10 μ 、透気度1.6)が得られた。

【0091】

【比較例8】M層として組成19を使用し、比較例1と同様にして、単層Tダイより押出し、ダイ先端と冷却ロールの間の距離及び冷却ロールの速度を調節してDDR1.5の原反を得た。この原反を105℃に加熱されたロール延伸機に通してタテ方向の延伸倍率が3倍になるように延伸しようとしたが、延伸中に原反が裂け不可能であった。

【0092】

【実施例6】M層として組成12を、S層として組成26を使用し、それぞれ必要数の押出機を用いて、シリンダ部最高温度230℃で可塑化混練し、3種5層の環状ダイより、M層/S層/M層/S層/M層の構成(厚み比1/2/1/2/1)で共押出し、ダイ先端と水の均一に出る水冷リングの間の距離を調節してDDR12の原反を得た。この原反を2対の送りニップロールと引取

りニップロールの間に通して熱風により60℃に加熱し、そのまま内部に空気を入れ、整流接触ガイドを用いて連続的に膨張させてタテ方向の延伸倍率が3倍、ヨコ方向の延伸倍率が3倍になるように延伸し、次いでもう一組の2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により95℃に加熱して30秒間ヒートセットした。最後にこれをスリットしながら、延伸されたS層をM層から剥離することにより6枚の目的の微多孔フィルム(厚み8 μ 、透気度0.6)が同時に得られた。

【0093】

【比較例9】M層として、組成12を使用し、比較例1と同様にして、単層Tダイより押出し、ダイ先端と冷却ロールの間の距離及び冷却ロールの速度を調節してDDR12の原反を得た。この原反を60℃に加熱されたロール延伸機に通してタテ方向の延伸倍率が3倍になるように延伸しようとしたが、延伸中に原反が裂け不可能であった。

【0094】

【実施例7】M層として、組成11及び組成13を、組成13/組成11/組成13となるように積層したものを、またS層として組成24を使用し、それぞれ、必要数の押出機で、シリンダ部最高温度200℃で可塑化混練し、4種7層の環状ダイより、組成13層/組成11層/組成13層/組成24層(S層)/組成13層/組成11層/組成13層の構成で共押出し(厚み比7/11/7/50/7/11/7)、ダイ先端と水の均一に出る水冷リングの間の距離を調節してDDR80の原反を得た。この原反を167℃で10分間アニールした後、2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により32℃に加熱し、そのまま内部に空気を入れ、整流接触ガイドを用いて連続的に膨張させてタテ方向の延伸倍率が2.5倍になるように延伸し、次いでもう一組の2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により105℃に加熱し、タテ方向の延伸倍率が3.0倍になるように延伸し、さらにもう一組の2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により125℃に加熱して30秒間ヒートセットした。最後にこれをスリットしながら、延伸されたS層をM層から剥離することにより4枚の目的の3層積層構造の微多孔フィルム(厚み25 μ ：組成13層/組成11層/組成13層=7 μ /11 μ /7 μ 、透気度31)が同時に得られた。

【0095】

【比較例10】M層として、組成11及び組成13を、組成13/組成11/組成13となるように積層したものを、それぞれ1台ずつ合計2台の40mm径(L/D=37)押出機で、シリンダ部最高温度250℃で可塑化混練し、2種3層のTダイより、組成13層/組成11層/組成13層の構成(厚み比7/11/

7) で共押出し、ダイ先端と冷却ロールの間の距離及び冷却ロールの速度を調節してDDR160の原反を得た。この原反を167℃で10分間アニールした後、32℃に加熱されたロール延伸機に通してタテ方向の延伸倍率が1.6倍になるように延伸し、次いでもう一台の105℃に加熱されたロール延伸機に通してタテ方向の延伸倍率が2.3倍になるように延伸し、105℃で1分間加熱してタテ方向に弛緩させ、さらに緊張下で125℃に加熱して2分間ヒートセットし、目的の3層積層微多孔フィルムを得た。このとき一度に1枚の微多孔フィルムしか得られず、延伸倍率も実施例6と比較して小さいため、延伸速度の差を考慮しても効率が悪かった。

【0096】

【実施例8】M層として組成18を、S層として組成27を使用し、それぞれ実施例1と同様に可塑化混練し、二種二層Tダイより押出し（厚み比：M層/S層=1/2）、ダイ先端と冷却ロールの間の距離及び冷却ロールの速度を調節してDDR15の原反を得た。この原反のS層側から、ファンデグラフ型電子加速器により常温で

500KVのエネルギーの電子線を5Mrad照射してS層を架橋し、80℃に加熱されたロール延伸機に通してタテ方向の延伸倍率が3倍になるように延伸し、次いで85℃に加熱されたテンター延伸機に通してヨコ方向の延伸倍率が3倍になるように延伸し、さらに95℃で30秒間加熱してヒートセットし、これをスリットしながら、延伸されたS層をM層から剥離することにより目的の微多孔フィルム（厚み20μ、透気度45）を得た。

【0097】

【比較例11】M層として組成18を使用し、比較例1と同様に可塑化混練し、単層Tダイより押出し、ダイ先端と冷却ロールの間の距離及び冷却ロールの速度を調節してDDR15の原反を得た。この原反を実施例8と同様に架橋後、80℃に加熱されたロール延伸機に通してタテ方向の延伸倍率が3倍になるように延伸しようとしたが、延伸中に原反が裂け不可能であった。

【0098】

【表1】

微多孔形成前駆層 (M層) 組成

組成No	成分	体積%	混合方法
11	HDPE 密度0.960g/cm ³ , M11.3, VSP120℃, Tm133℃, 結晶化度90% 添加剤 IPP100重量部に対し、シリカ (平均粒径0.01μ) 2重量部	100	200℃に設定した二軸押 出機で混練後ペレタイズ
12	HDPE 密度0.953g/cm ³ , M11.3, VSP120℃, Tm133℃, 結晶化度87% SP値8.1 液体ポリブタジエ ン SP値8.4、水酸基未端含有	77 11	200℃に設定した二軸押 出機で混練後ペレタイズ
13	炭酸カルシウム 平均粒径0.08μ、脂肪族処理 IPP 密度0.90g/cm ³ , MF10.5, VSP143℃, Tm160℃, 結晶化度56% 添加剤 IPP100重量部に対し、シリカ (平均粒径0.01μ) 2重量部	100	210℃に設定した二軸押 出機で混練後ペレタイズ
14	IPP 密度0.90g/cm ³ , MF10.8, VSP143℃, Tm160℃, 結晶化度56%, SP値7.6、曲げ弾性率170kgf/mm ² PPE 密度1.06g/cm ³ , Tg210℃, SP値9.5、曲げ弾性率240kgf/mm ² 添加剤 (IPP+PPE) 84重量部に対し、ゴム強化ポリスチレン樹脂2重量部、 スチレンラフトプロピレン樹脂4重量部、二酸化チタン3重量部	93 7	210℃に設定した二軸押 出機で混練後ペレタイズ
15	IPP 密度0.90g/cm ³ , MF12.5, VSP143℃, Tm160℃, 結晶化度56% SP値7.6、曲げ弾性率170kgf/mm ² HDPE 密度0.962g/cm ³ , M10.75, VSP120℃, Tm133℃, 結晶化度92% SP値8.1、曲げ弾性率140kgf/mm ² 添加剤 樹脂100重量部に対し、オレフィン酸モノグリセライド2重量部とジグリセリンモノオレート1重量部を 添加	52 48	210℃に設定した二軸押 出機で混練後ペレタイズ
16	ポリ-L-酪酸 密度1.27g/cm ³ , VSP58℃, Tm175℃ 炭酸バリウム 密度4.3g/cm ³ , 平均粒径0.8μ 脂肪族ポリケトン エチレン47モル%とプロピレン3モル%と一酸化炭素50モル%の共重合体、 MFR (240℃) 0.6, VSP205℃, Tm220℃, SP値11.1、 曲げ弾性率140kgf/mm ²	63 37 80	200℃に設定した二軸押 出機で混練後ペレタイズ 280℃に設定した二軸押 出機で混練後ペレタイズ
18	ポリカーボネート Tg143℃、実質的に非晶、SP値9.9、曲げ弾性率290kgf/mm ² 非晶ポリエステル (硬成分) テレフタル酸、(ジオール成分) 1,4-シクロヘキサンジメタノール 30モル%+エチレングリコール 70モル%、密度1.273g/cm ³ , Tg79℃, VSP82℃, SP値10.3、曲げ弾性率200kgf/mm ² 液晶ポリエステル p-ヒドロキシ安息香酸 (60モル%) とエチレンテレフタレート (40モル%) の共重 合体、 Tg68℃, SP値11.5、曲げ弾性率950kgf/mm ² 二官能の反応性増粘剤 (樹脂全重量100重量部に対し1重量部)	20 89 11	230℃に設定した二軸押 出機で混練後ペレタイズ
19	添加剤 非晶ポリエステル 組成18に同じ シリカ 平均粒径0.05μ	87 3	280℃に設定した二軸押 出機で混練後ペレタイズ

【0099】

【表2】

補助層 (S層) 組成

組成地	成分	重量%	混合方法
21※	PB-1	密度0.905g/cm ³ 、MI1.0、ブテン-1含量96モル%、VSP105℃	100
22	エチレン-プロピレン共重合体	密度0.90g/cm ³ 、MF17、VSP138℃、エチレンを4重量%ランダム共重合	100
23※	非晶ポリエステル	(總成分) テレフタル酸、(ジオール成分) 1,4-シクロヘキサジメタノール 90モル%+エチレングリコール 70モル%、VSP82℃	
24※	1 EVA	Va13重量%、MI1.0、Tm85℃、VSP79℃	35
	LLDPE	エチレン-オクテン(10重量%)共重合体、密度0.912g/cm ³ 、MI3.3、Tm120℃、VSP85℃	30
	2 エチレン-α-オレフィンエラストマー	エチレンにプロピレン15モル%とエチリデンノルボルネン3重量%をランダム共重合	15
	3 IPP	密度0.880g/cm ³ 、MI0.45、VSP40℃以下、実質的に非結晶	15
	PB-1	密度0.90g/cm ³ 、MF13.3、Tm160℃、VSP153℃	5
25※	1 EVA	組成24と同じ	35
	シグナルサイト結核重合可塑性アラストマー	エチレン-オクテン(2.7重量%)共重合体、密度0.910g/cm ³ 、MI3.5、Tm103℃、VSP75℃	30
	2 シグナルサイト結核重合可塑性エラストマー	エチレン-オクテン(14重量%)、密度0.868g/cm ³ 、MI0.5、VSP40℃以下、実質的に非結晶	15
	3 IPP	組成24と同じ	15
	PB-1	組成24と同じ	5
26※	1 EVA	組成24と同じ	35
	LLDPE	組成24と同じ	30
	2 フラックハート結核により重合されたPE	密度0.870g/cm ³ 、MI0.5、VSP40℃以下、実質的に非結晶	15
	3 IPP	組成24と同じ	15
	PB-1	組成24と同じ	5
27※	1 (硬質)エチレン-スチレン共重合体	エチレン-スチレン(2モル%)共重合体、密度0.941g/cm ³ 、MI1.0、Tm110℃、VSP72℃、結晶化度48%	35
	LLDPE	組成24と同じ	30
	2 (軟質)エチレン-スチレン共重合体	エチレン-スチレン(29モル%)共重合体、密度0.974g/cm ³ 、MI0.45、VSP40℃以下、結晶化度10%以下	15
	3 IPP	組成24と同じ	15
	PB-1	組成24と同じ	5

※なお、組成21、23～27には、添加剤として樹脂100重量部に対し、オレフィン酸モノグリセリド2重量部とジグリセリンモノオレート1重量部を添加

【0100】

【発明の効果】本発明により、M層単独では不可能だった、均一な流動配向を低いレベルから高いレベルまで付与することが可能で、延伸工程中に不均一になり裂けてしまう、厚み方向で孔形成性、特性が異なる、幅方向で均一性に欠ける、更には条件的により厳しいバブル法での延伸（特に高度な延伸を加え低温の延伸条件で開孔さ

せる目的の場合等には上記理由でのパンクや不均一化の問題の他に、バブル内の空気が抜けて封入できず、延伸が継続してできない等の問題がある）ができない等の理由で、いまだかつて達成することが出来なかった樹脂組成や延伸条件でも、高強度の微多孔フィルムを効率よく生産することができる製造方法（1）、及び該方法の間で得られる多層フィルムが提供される。

【手続補正書】

【提出日】平成9年6月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】(4) 前駆層(M層)が、(A1) 99~50体積%と、(B1)、(B2)、(B3)、(B4) から選択される成分を少なくとも1成分含む、少なくとも1種の物質(B) 1~50体積%とからなることを特徴とする、上記(2)または上記(3)記載の微多孔フィルムの製造方法。

(5) 前駆層(M層)が、(A2) 99~50体積%と、(B1)、(B3)、(B4) から選択される成分を少なくとも1成分含む、少なくとも1種の物質(B) 1~50体積%とからなることを特徴とする、前記(2)または(3)の微多孔フィルムの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】以上述べたもののうち、S層の1成分として用いる場合に、好ましいのはEVAであり、その酢酸ビニル基(VAc)含量は好ましくは3~8モル%、更に好ましくは3~7モル%である。前者のグループの低密度ポリエチレンのうち、好ましい例である直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)とは、中圧法、低圧法、または場合によっては高圧法でも得られた、実質的に線状のもの、または線状に近いところの低密度ポリエチレンを意味し、エチレンに、特に α -オレフィンとしてプロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数C3~C12の α -オレフィン類から選ばれる少なくとも一種のオレフィンを9モル以下、好ましくは1.5~8モル%程度を共重合したものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】PB-1は先述したものと同一のものである。また、IPPとPB-1との混合物またはこれらのどちらかまたは両者に水添飽和炭化水素系樹脂(好ましくは、その構成単位の一成分に環状部分を少なくとも一部含む同樹脂)を混合した組成物を用いることが好ましい。また、上記の他に適度の相溶性、分散性がある硬質のポリマーであれば、本発明に用いることができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】また、S層としては、上記①~③の混合重合体が少なくとも50重量%、好ましくは80重量%以上になるよう、諸特性を害しない範囲で更に他の公知の樹脂を加えた層として用いてもよい。このS層は、それ自体のドローダウン性及び延伸性がよいばかりでなく、多層にしたときに発揮する、M層に格段の(M層単独では不均一化、破断してしまうような)高ドローダウン性、(タテ、横方向に厚みムラのない)高均一性を発揮し、更に原反パンク、延伸パンクをも防ぎ、更にM層の延伸性及び延伸による開孔性を大幅に改良する効果がある。また、延伸中にM層にネッキングが発生するのを防ぐ効果もある。また、共延伸中は適度な層間密着力があり、両層を構成する樹脂の差による延伸歪(それぞれ単層では延伸条件が異なるために発生する歪)を生じさせることなく、逆に全体として延伸最適条件が広がり、全体としてより安定化する相乗効果を発揮する。その結果、全層としての延伸特性(得られる微多孔フィルムの孔径制御及びその分布、空孔率等)がよくなるばかりか、特に最終的に微多孔フィルムとして使用するM層の延伸効果を著しく改良する。その改良点としては、例えば、M層単独では面積延伸倍率で2倍までしかいかないような延伸条件下でも、S層と積層することにより10倍まで延伸可能となる。その結果例えば高配向により孔径をコントロールして強度を保ったまま空孔率を増大させることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

B 2 9 L 7:00